

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. August 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/071132 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 8/02, 14/08
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/002570
- (22) Internationales Anmeldedatum: 20. November 2004 (20.11.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2004 002 946.6 21. Januar 2004 (21.01.2004) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): QUADAKKERS, Willem, J. [NL/NL]; Zinkenstraat 4A, NL-6363 EG Wijnandsrade (NL).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Fachbereich Patente, 52425 Jülich (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CR, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROTECTIVE LAYER FOR AN ALUMINIUM-CONTAINING ALLOY FOR USING AT HIGH TEMPERATURES, AND METHOD FOR PRODUCING ONE SUCH PROTECTIVE LAYER

(54) Bezeichnung: SCHUTZSCHICHT FÜR EINE ALUMINIUMHALTIGE LEGIERUNG FÜR DEN EINSATZ BEI HOHEN TEMPERATUREN, SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER SOLCHEN SCHUTZSCHICHT

(57) Abstract: Alloys containing aluminium are characterised by an outstanding oxidation resistance at high temperatures, that is based on, inter alia, the formation of a thick and slow-growing aluminium oxide layer on material surfaces. If the formation of the aluminium oxide layer reduces the aluminium content of the alloy so far that a critical aluminium concentration is not reached, no other protective aluminium oxide layer can be formed. This leads disadvantageously to a very rapid breakaway oxidation, and the destruction of the component. This effect is stronger at temperatures above 800 °C due to the fact that, often at this point, metastable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modifications, especially  $\theta$ - or  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , are formed instead of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  that is generally formed at high temperatures. The above-mentioned oxide modifications are disadvantageously characterised by significantly higher growth rates. The invention relates to methods whereby aluminium-containing alloys advantageously form an oxidic covering layer predominantly consisting of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , at a temperature higher than 800 °C, especially in the initial stage of oxidation, and thus have a significantly improved long-term behaviour.

WO 2005/071132 A1

(57) Zusammenfassung: Aluminiumhaltige Legierungen zeichnen sich durch eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen aus, die unter anderem auf der Ausbildung einer dichten und langsam wachsenden Aluminiumoxidschicht auf den Werkstoffoberflächen beruht. Wird durch die Bildung der Aluminiumoxidschicht der Aluminiumgehalt der Legierung so weit reduziert, dass eine kritische Aluminiumkonzentration unterschritten wird, so kann sich keine weitere schützende Aluminiumoxidschicht mehr ausbilden. Dies führt nachteilig zu einer sehr schnellen "Breakaway Oxidation" und zur Zerstörung des Bauteils. Dieser Effekt tritt verstärkt bei Temperaturen ab 800 °C auf, da hier häufig nicht das bei hohen Temperaturen gebildete  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sondern vielmehr metastabile  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen, insbesondere  $\theta$  - oder  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ausgebildet werden. Diese letztgenannten Oxidmodifikationen zeichnen sich nachteilig durch wesentlich höheren Wachstumsraten aus. Die Erfindung betrifft Verfahren, bei welchen aluminiumhaltige Legierungen bei einem Temperatureinsatz von mehr als 800 °C, insbesondere im Anfangsstadium der Oxidation, vorteilhaft eine überwiegend aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  aufgebaute oxidische Deckschicht ausbilden, und so ein deutlich verbessertes Langzeitverhalten aufweisen.



**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht*

**(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten**

**Fassung:** 15. September 2005

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**(15) Informationen zur Berichtigung:**

siehe PCT Gazette Nr. 37/2005 vom 15. September 2005,

Section II

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/DE2004/002570

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C23C8/02 C23C14/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI            Section Ch, Week 199444            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class E19, AN 1994-356562            XP002332079            &amp; SU 1 824 234 A1 (DZERZH GASES IND            SANITARY PURIF RES INST)            30 June 1993 (1993-06-30)            abstract</p> <hr/> <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN            vol. 1999, no. 14,            22 December 1999 (1999-12-22)            &amp; JP 11 253815 A (SHOWA AIRCRAFT IND CO            LTD), 21 September 1999 (1999-09-21)            abstract</p> <hr/> <p style="text-align: right;">-/-</p>	1
X		1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

15 June 2005

Date of mailing of the International search report

30/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International	Application No.
PCT/DE2004/002570	

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199531 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1995-237081 XP002332080 &amp; JP 07 144972 A (ONODA CEMENT CO LTD) 6 June 1995 (1995-06-06) abstract</p> <p>-----</p>	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Info.....on on patent family members

Internatc	Application No
	PCT/DE2004/002570

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
SU 1824234	A1	30-06-1993	NONE
JP 11253815	A	21-09-1999	NONE
JP 7144972	A	06-06-1995	NONE

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio Aktenzeichen  
PCT/DE2004/002570

**A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C23C8/02 C23C14/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199444 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1994-356562 XP002332079 & SU 1 824 234 A1 (DZERZH GASES IND SANITARY PURIF RES INST) 30. Juni 1993 (1993-06-30) Zusammenfassung ----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 14, 22. Dezember 1999 (1999-12-22) & JP 11 253815 A (SHOWA AIRCRAFT IND CO LTD), 21. September 1999 (1999-09-21) Zusammenfassung ----- -/-/	1
X		1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
15. Juni 2005	30/06/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Brothier, J-A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatlon Aktenzeichen  
PCT/DE2004/002570

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199531 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1995-237081 XP002332080 &amp; JP 07 144972 A (ONODA CEMENT CO LTD) 6. Juni 1995 (1995-06-06) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales  
Aktenzeichen  
**PCT/DE2004/002570**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
SU 1824234	A1 30-06-1993	KEINE	
JP 11253815	A 21-09-1999	KEINE	
JP 7144972	A 06-06-1995	KEINE	